

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03126036 A**

(43) Date of publication of application: **29.05.91**

(51) Int. Cl

G03F 7/095

G03F 7/11

H01L 21/027

(21) Application number: **01264735**

(22) Date of filing: **11.10.89**

(71) Applicant: **OKI ELECTRIC IND CO
LTDKAWAJIWARA NARUYUKI**

(72) Inventor: **YAMASHITA YOSHIO
KAWAZU YOSHIYUKI
TO YOICHI
JINBO HIDEYUKI
KAWAJIWARA NARUYUKI**

**(54) INTERMEDIATE LAYER FORMING MATERIAL
FOR THREE-LAYER RESIST METHOD**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the intermediate layer forming material which has high O₂-RIE resistance and allows spin coating without generating cracks at the time of a heat treatment and development of an upper layer by constituting the material of the silylated product of clay mineral.

CONSTITUTION: The silylating agent for synthesizing the silylated product of the clay mineral as the intermediate layer forming material is formed of dimethyl vinyl chlorosilane or trimethyl chlorosilane.

Gelatinization, etc., are substantially prevented by the single photosensitive chlorosilane contg. the dimethyl vinyl chlorosilane and trimethyl chlorosilane and, therefore, this product is adequate as the silylating agent. The silicon content is thus high. The excellent O₂-RIE resistance is obtd. in this way and the generation of the cracks is obviated even if there is a thermal change arising from the heat treatment or even when the material is immersed into the developing soln. for the upper layer. Further, the material is insoluble in org. solvents and alkaline solvents if the material is heat treated at the temp. above a prescribed temp.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-126036

⑬ Int. Cl.³

G 03 F 7/095

7/11

H 01 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

7124-2H

7124-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)5月29日

2104-5F H 01 L 21/30

3 6 1 S

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 3層レジスト法用の中間層形成材

⑯ 特 願 平1-264735

⑰ 出 願 平1(1989)10月11日

⑱ 発 明 者	山 下	吉 雄	東京都港区虎ノ門1丁目7番12号	沖電気工業株式会社内
⑱ 発 明 者	河 津	佳 幸	東京都港区虎ノ門1丁目7番12号	沖電気工業株式会社内
⑱ 発 明 者	塘	洋 一	東京都港区虎ノ門1丁目7番12号	沖電気工業株式会社内
⑱ 発 明 者	神 保	秀 之	東京都港区虎ノ門1丁目7番12号	沖電気工業株式会社内
⑱ 発 明 者	梶 原	鳴 雪	愛知県名古屋市長区西山台117番地	
⑰ 出 願 人	沖電気工業株式会社		東京都港区虎ノ門1丁目7番12号	
⑰ 出 願 人	梶 原	鳴 雪	愛知県名古屋市長区西山台117番地	
⑱ 代 理 人	弁理士 大 垣	孝		

明 細 書

1. 発明の名称

3層レジスト法用の中間層形成材

2. 特許請求の範囲

(1) 粘度鉱物のシリル化生成物から成ることを特徴とする3層レジスト法用の中間層形成材。

(2) 前記シリル化生成物を、粘度鉱物のジメチルビニルクロロシラン又はトリメチルクロロシランによるシリル化生成物とした請求項1に記載の3層レジスト法用の中間層形成材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、半導体素子や光応用部品等の製造において用いられる3層レジスト法の、中間層の形成材に関するものである。

(従来の技術)

LSIの高集積化に伴いこれの製造を可能にする微細なレジストパターンが必要になる。

0.5 μmルール以下の微細なレジストパターンを得るためのリソグラフィ技術として、電子線リ

ソグラフィ、高NA(開口数)の縮小投影型の光露光機を用いる光リソグラフィ等が知られている。

しかし、電子線リソグラフィの場合、基板からのバックスキャタリングが大きいため、単層レジストでは0.5 μmルール以下の微細パターンの形成は困難であった。また、光リソグラフィの場合、解像度を向上させる目的で高NA化が進められているため露光機の焦点深度がますます浅くなっており、よって、凹凸がある基板上に精度良く微細パターンを形成することは困難であった。

そこで、上述の問題を解決する方法として、多層レジスト法が提案されていた。

特に3層レジスト法は、下層、中間層及び上層の各層でレジストの役割を夫々分担することにより、所望の微細なレジストパターンが得られる。以下、この3層レジスト法について第2図(A)~(F)に断面図を以って示した工程図を参照して簡単に説明する。

まず、段差11aを有する基板11上に層厚が厚い

下層13が形成される(第2図(A))。下層13は、段差11aを平坦化するための平坦化層としての機能及び基板11をエッチングする際のマスク層としての機能を持つ。

次に、下層13上に中間層15が形成される(第2図(B))。中間層15は、下層13をエッチングする際のマスク層としての機能及び、下層13と上層とのミキシングを防止する機能を持つ。

次に、中間層15上に上層17が形成される(第2図(C))。上層17はイメージ層としての機能を持つ。

次に、上層17が好適なリソグラフィ技術によって所定形状にパターンニングされて、上層パターン17aが形成される(第2図(D))。

次に、上層パターン17aがマスクとされ中間層15がパターンニングされて、中間層パターン15aが形成される(第2図(E))。

次に、中間層パターン15aがマスクとされ下層13がパターンニングされて、下層パターン13aが形成される(第2図(F))。

中間層をSOGで構成する場合、コーティング後の加熱処理においてSOGにクラックが発生したり、上層現像時にSOGにクラックが発生したり、上層用現像液によってSOGが溶解しては問題である。また、SOG皮膜の膜厚が不均一であったり、この皮膜にピンホール等の欠陥があったり、上層コーティングによってSOGが劣化したり、上層の皮膜へ悪影響を与えたり(例えば上層の膜厚を不均一にする)、SOG皮膜の O_2 -RIE耐性が低くては、問題である。

上述の文献においては、クラック発生を防止するために、SOGにレジスト等を添加することが行なわれていた。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、SOGにレジスト等を添加する方法は、SOGのクラック発生を完全には防止出来ないという問題点があった。

また、クラックの発生を非常に少なくするためにはSOGへのレジスト等の添加量及びSOGのベーク条件を非常に厳しく管理しなければならない

この結果、基板11をパターンニングするための、下層、中間層及び上層パターン13a, 15a, 17aから成る3層のレジストパターン19が得られる。

ところで3層レジスト法においては、下層13のパターンニングは O_2 -RIE(Reactive Ion Etching)によって行なわれる。従って、中間層15は、 O_2 -RIE耐性に優れる材料で構成される。

例えばMoran等は、中間層として、真空蒸着法により形成した SiO_2 膜や SiN 膜を用いていた(M. Moran and D. Maydan, J. Vac. Sci. Technol. (プラズマ技術と真空技術) 16 (1979) p. 1620)。

しかし、真空蒸着法により中間層を形成する方法は、手間がかかるため大量処理には適さない。

そこで、中間層の形成を簡易なスピンコート法により形成する方法が、例えば文献(J. Vac. Sci. Technol. (プラズマ技術と真空技術) 83 (1) (1985) pp. 335~338)に開示されている。

この文献では、各種のスピンオンガラス(以下SOGと略称することもある。)の中間層としての特性評価が行なわれている。

め、プロセスマージンが非常に小さいという問題点があった。

また、SOGにレジスト等を添加するため、 O_2 -RIE耐性の劣化も懸念される。

この発明はこのような点に鑑みなされたものであり、従ってこの発明の目的は、熱処理及び上層現像時にクラックが発生することなく、 O_2 -RIE耐性も高く、然もスピンコート出来る、3層レジスト法用の中間層形成材を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

この目的の達成を図るため、この発明によれば、3層レジスト法用の中間層形成材を粘度鉱物のシリル化生成物で構成したことを特徴とする。

なおこの発明の実施に当たり、前述のシリル化生成物を、粘度鉱物のジメチルビニルクロロシラン又はトリメチルクロロシランによるシリル化生成物とするのが好適である。

(作用)

このような構成によれば、シリコン含有量が高い中間層形成材が得られる。さらにこの中間層形

成材は、後述する実験結果からも明らかなように、熱処理に伴う熱変化があっても、また、上層用現像液に浸漬しても、クラックが発生することがない。さらに、所定温度以上の温度で熱処理することにより、有機溶媒やアルカリ性溶媒に不溶になる。

(実施例)

以下、この発明の3層レジスト法用の中間層形成材（以下、単に中間層形成材と称することもある。）の実施例につき説明する。

④中間層形成材の合成例

<実施例1>

粘度鉱物の一例として蛇紋岩を用いこれをジメチルビニルクロロシランにより以下に説明するような方法でシリル化して、実施例1の中間層形成材（以下、SCMR-1と云う。）を合成した。

まず、蛇紋岩80gを6M(モル)のHCl(塩酸)600ml中に入れ、これを50℃の温度で12時間攪拌して蛇紋岩を分解した。その後、遠心分離によ

H = 5.1 重量%

O = 22.7 重量%

であった。

<実施例2>

ジメチルビニルクロロシランの代わりにトリメチルクロロシランを用いたこと以外は、実施例1と全く同様にして、実施例2の中間層形成材（以下、SCMR-2と云う。）を合成した。

⑤中間層形成材の溶剤溶解性について

SCMR-1及びSCMR-2それぞれのアセトンに対する溶解性について、以下に説明するような手順で調べた。

まず、SCMR-1を酢酸イソアミルに10重量%の割合で溶解させて塗布溶液を調製した。また、SCMR-2についてもSCMR-1と同様にして塗布溶液を調製した。

次に、これら塗布溶液を用いシリコン基板上にSCMR-1又はSCMR-2の皮膜をスピンコート法によ

て未分解物を回収しこれを水洗し乾燥して32gの残渣を得た。

次に、室温において、この残渣8gを0.8MのNaOH(水酸化ナトリウム)100ml中に入れ、その後このNaOHを約5時間攪拌した。

次に、不溶部を濾別し、濾液を中和した。次いで、この中和物を、100mlのTHF(テトラヒドロフラン)と、0.233Mのジメチルビニルクロロシランとの混合液中に滴下した。その後この混合液を1時間攪拌した。

次に、攪拌の終了した混合液中にヘキサンを加え、その後有機層を分取しこれを水洗し有機溶媒を留去して粗生成物を得た。

次に、この粗生成物をアセトンに溶解した後これに水を加えて再沈殿させて精製した。このような精製操作を数回繰り返して、SCMR-1を得た。

このようにして得たSCMR-1は、白色の粉末であった。また、元素分析の結果は、

Si = 45 重量%

C = 27.2 重量%

て夫々形成した。このような試料をSCMR-1、SCMR-2夫々複数作成し、各試料に対し試料毎で下記第1表に示すようにベーキング条件を変えて熱処理を行なった。

次に、これら試料をアセトン中に浸漬し、SCMR-1の皮膜及びSCMR-2の皮膜夫々のアセトンに対する溶解性を調べた。

第1表

ベーキング 条件	溶 解 性	
	SCMR-1	SCMR-2
150℃5分	可溶	可溶
200℃5分	一部可溶	一部可溶
250℃5分	不溶	不溶
300℃5分	不溶	不溶

第1表からも明らかなように、SCMR-1の皮膜及びSCMR-2の皮膜は、これを250℃以上の温度でベーキングした場合、アセトンに対し不溶化することが分る。従って、SCMR-1及びSCMR-2を中間層

形成剤として用いる場合、これらが上層の塗布溶液中の溶媒等に溶解されないようにするには、SCMR-1及びSCMR-2は250℃以上の温度でベーキングすれば良いことが分る。

◎中間層形成材の O_2 -RIE耐性について

SCMR-1の皮膜の O_2 -RIE耐性について、以下に説明するような手順で調べた。なお、実験試料は、シリコン基板上に上述のSCMR-1の塗布溶液を用いて所定膜厚の皮膜を形成し250℃2分間のベーキングを行なって作製した。

この試料を、平行平板型リアクティブイオンエッチング装置を用い、 O_2 ガス流量を20sccmとし、ガス圧を1Paとし、電力密度を $0.08W/cm^2$ 及び $0.16W/cm^2$ の2種類とした条件によりエッチングし、エッチング時間に対するエッチング深さを(エッチング量)を調べた。また、比較例として、3層レジスト法の下層用或いは上層用の材料として多用されているMP-1400(シブレー社製のホトレジスト)について、SCMR-1と同様な方法

次に、これら試料を、試料毎で第2表に示すようにベーキング条件を変えてそれぞれベーキングした。なお、このように下層のベーキング条件を変えた理由は、ベーキング条件の違いによって下層の状態が変わりこれによって中間層でのクラック発生も影響を受けると云われているからである。

次に、各試料上に、膜厚が $0.2\mu m$ のSCMR-1の皮膜をそれぞれ形成した。なお、SCMR-1の皮膜のベークは、250℃2分の条件で行なった。

次に、これら各試料をMF-312(シブレー社製の現像液)中に、試料毎で第2表に示すように時間を変えて浸漬した。そして、各試料のSCMR-1の現像液に対する溶解性と、現像液によってクラックが発生するか否かについて調べた。

この結果を第2表に示した。

により O_2 -RIE耐性を調べた。

この結果を、横軸にエッチング時間(分)をとり、縦軸にエッチング深さ(μm)をとり第1図に示した。なお、第1図において、○印は、SCMR-1の特性を示し、△印はMP-1400の特性を示し、さらに、破線は電力密度が $0.08W/cm^2$ の場合の特性を示し、実線は電力密度が $0.16W/cm^2$ の場合の特性を示す。

第1図からも明らかなように、SCMR-1の、MP-1400との選択比は50以上であることが分る。

◎現像液に対する溶解性・クラック発生の有無について

3層レジスト法における上層レジストの現像液に対する中間層形成材の溶解性及び現像時のクラック発生の有無につき以下に説明するような手順で調べた。

まず、シリコン基板上に下層としてMP-1400を所定の膜厚に形成した。このような試料を複数作製した。

第2表

MP-1400のベーキング条件	現像時間sec	溶解量	クラックの有無
160℃2分	60	0	無し
200℃2分	60	0	無し
200℃2分	120	0	無し
250℃2分	60	0	無し
250℃2分	180	0	無し

第2表からも明らかなように、この発明の中間層形成材は、下層のベーキング条件が変わった場合また現像時間が変わった場合でも、これによってクラックが発生するようなことはなく、かつ、現像液によって溶解されるようなことがない。従って、例えば上層のベーキング条件や上層の現像時間を中間層について考慮することなく決定出来るので、プロセスマージンが広い材料と云える。

◎パターニング実験

実施例の中間層形成材を用い3層レジストパ

ターンを以下に説明するような手順で形成した。

<実験1>

まず、SCMR-1及び光リソグラフィを用いたパターンニング実験の説明をする。

シリコン基板上に下層としてのMP-1400を1.5 μm の膜厚にコーティングし、次いでこのシリコン基板をホットプレートを用い200℃の温度で2分間ベーキングした。

次に、このMP-1400の皮膜上に、SCMR-1の塗布溶液（酢酸イソアミルにSCMR-1を10wt%溶解させたもの）の、孔径が0.2 μm のフィルタで濾過したものをスピコートして、中間層としての、膜厚が0.2 μm のSCMR-1の皮膜を形成した。

次に、この試料をホットプレートを用い250℃の温度で2分間ベーキングした。

次に、SCMR-1の皮膜上に上層としてのMP-1400を0.5 μm の膜厚にコーティングし、次いでホットプレートを用い90℃の温度で1分間ベーキングを行なった。

次に、この上層に対し9線を光源とする1/5縮

ガス圧を1 Paとし、電力密度を0.1 W/cm²とした条件により30分間エッチングした。

このようにして得た3層構造のレジストパターンを、走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、0.5 μm のライン・アンド・スペースパターンまで良好に解像されていることが分った。

<実験2>

次に、SCMR-2及び電子線リソグラフィを用いたパターンニング実験の説明をする。

実験1と同様にシリコン基板上に下層としてのMP-1400の皮膜を形成した。

次に、MP-1400の皮膜上に、SCMR-2の塗布溶液（酢酸イソアミルにSCMR-2を10wt%溶解させたもの）の、孔径が0.2 μm のフィルタで濾過したものをスピコートして、中間層としての膜厚が0.2 μm のSCMR-2の皮膜を形成した。

次に、この試料をホットプレートを用い250℃の温度で2分間ベーキングした。

次に、SCMR-2の皮膜上に、ポリメチルメタクリ

小投影型アライナ（NA=0.45）を用いドーズ量を150 mJ/cm²とした条件で露光を行なった。その後、この試料を現像液MF-312を用い23℃の温度で60秒間現像を行なった。

次に、現像の終了した試料をホットプレートを用い120℃の温度で2分間ベーキング後走査型電子顕微鏡で観察したところ、上層は0.5 μm ライン・アンド・スペースまで解像されていることが分った。さらに、中間層を構成しているSCMR-1の皮膜には、クラックは全く発生していないことが分った。

次に、反応ガスをCF₄ガスとした平行平板型リアクティブイオンエッチング装置を用い、SCMR-1の皮膜の上層パターンから露出している部分を、CF₄ガス流量を40 sccmとし、ガス圧を2 Paとし、電力密度を0.1 W/cm²とした条件により2分間エッチングした。

次に、同一のエッチング装置を用い反応ガスはO₂ガスとし、下層（MP-1400）のSCMR-1パターンから露出している部分を、ガス流量を20 sccmとし、

レート（PMMA）の塗布溶液（エチルセルソルブアセートにPMMAを10wt%溶解させたもの）をコーティングし、膜厚が0.5 μm のPMMAの皮膜を形成した。その後、このPMMAの皮膜をホットプレートを用い160℃の温度で30分間ベーキングを行なった。

次に、このPMMAの皮膜（上層）に対し電子線によりドーズ量を50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ とした条件で露光を行なった。その後、この試料をメチルイソブチルケトン（MIBK）を用い23℃の温度で60秒間現像を行なった。

次に、現像の終了した試料を走査型電子顕微鏡で観察したところ、上層は0.2 μm ライン・アンド・スペースまで解像されていることが分った。さらに、中間層を構成しているSCMR-2の皮膜には、クラックは全く発生していないことが分った。

次にこの試料の中間層のエッチング及び下層のエッチングを実験1と同様な手順で行なった。

このようにして得た3層構造のレジストパター

ンを、走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、0.2 μmのライン・アンド・スペースパターンまで良好に解像されていることが分った。

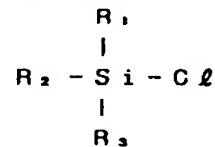
なお、実験1及び実験2で解像度に差が生じた理由は、光源光か電子線露光かの違いに因るものであり、SCMR-1とSCMR-2との差に因るものではないことは理解されたい。

以上がこの発明の実施例の説明である。しかしこの発明は上述の実施例に限られるものではなく以下に説明するような種々の変更を加えることが出来る。

上述の実施例では、粘度鉱物として蛇紋岩を用い、これのシリル化生成物を中間層形成材としていた。しかし粘度鉱物を石綿とした場合も実施例と同様な効果が得られた。また、粘度鉱物を蛇紋岩、石綿以外のものとしても実施例と同様な効果が期待出来る。蛇紋岩、石綿以外のものとしては例えば雲母等を挙げることが出来る。

また上述の実施例では、粘度鉱物のシリル化生成物を合成するためのシリル化剤を、ジメチルビ

ニルクロロシラン又はトリメチルクロロシランとしていた。これは、ジメチルビニルクロロシラン及びトリメチルクロロシランを含む下記構造式で示される単感応性クロロシランが、単感応性であるためゲル化等が起こりにくいことから、シリル化剤として好適であるからであった。



但し、式中R₁、R₂及びR₃は、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、ビニル基、アリル基等であり、同一でも異なっても良い。

しかし、シリル化剤は、この発明の目的を達成出来るものであれば、単感応性クロロシラン以外のものでも勿論良い。

(発明の効果)

上述した説明からも明らかなように、この発明の3層レジスト法用の中間層形成材によれば、シリコン含有量が高いので優れた0₂-RIE耐性が得ら

れる。

さらに、熱処理に伴う熱変化があっても又上層用の現像液に浸漬しても、クラックが発生することがなく、さらに、所定温度以上の温度で熱処理することにより、有機溶媒やアルカリ性溶媒に不溶になる。従って、3層レジスト法において実施される例えば上層のベーキング条件や現像時間を中間層について考慮することなく自由に決定出来る等、プロセスマージンの拡大が図れる。

従ってこの発明の中間層形成材は、0.5 μmルール以下のレジストパターン形成するための光リソグラフィや電子線リソグラフィに広く利用出来る。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1の中間層形成材であるSCMR-1の0₂-RIE耐性を比較例と共に示す図、

第2図(A)～(F)は、3層レジスト法の説明に供する工程図である。

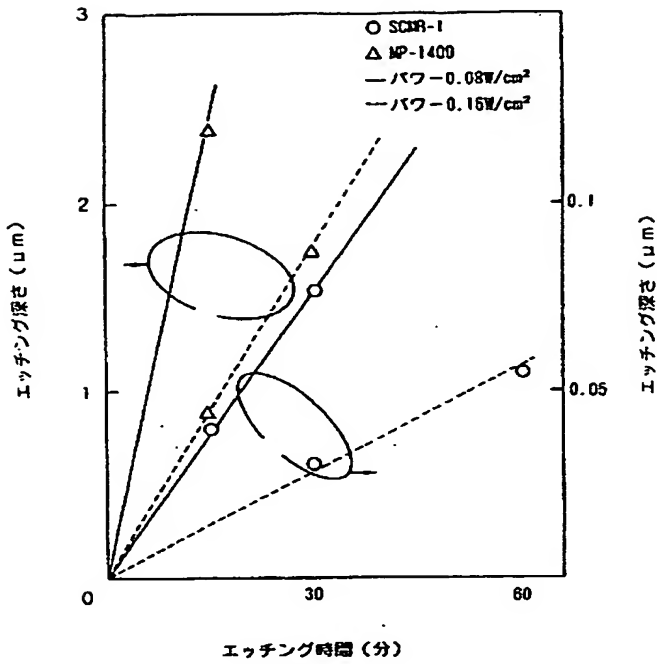
- | | |
|------------------------|------------|
| 11—基板、 | 11a—段差 |
| 13—下層、 | 15—中間層 |
| 17—上層、 | 17a—上層パターン |
| 15a—中間層パターン、13a—下層パターン | |
| 19—3層のレジストパターン、 | |

特 許 出 願 人 沖電気工業株式会社

特 許 出 願 人 梶 原 晴 雪

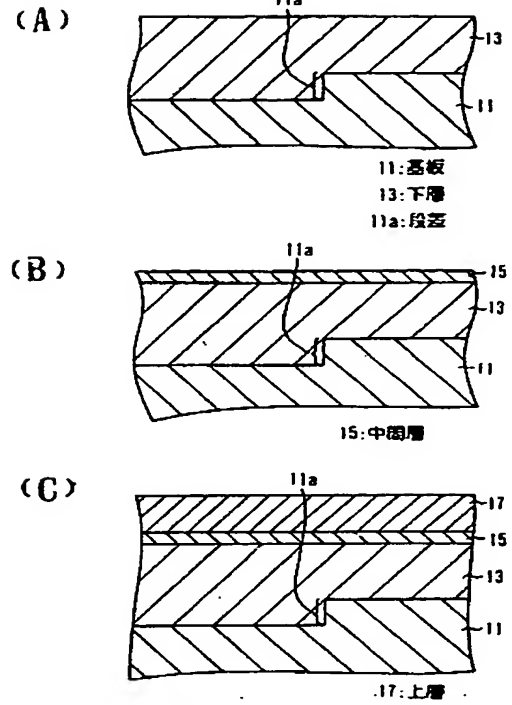
代理人 弁理士 大 垣 孝





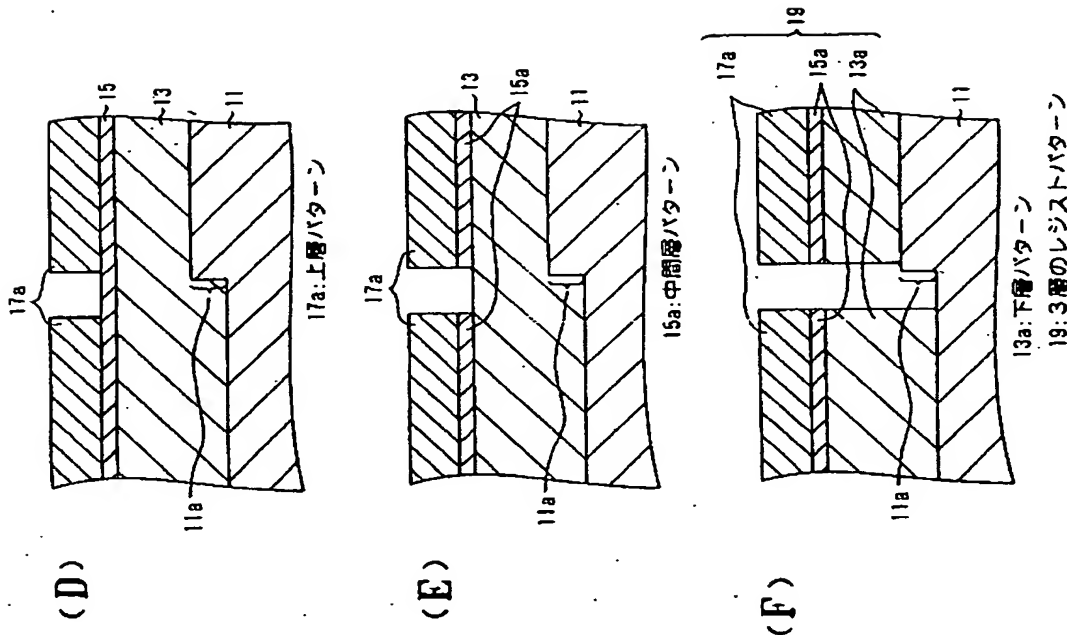
SCDR-1 の0₂-RIE耐性を比較例と共に示す図

第 1 図



3層レジスト法の説明に供する工程図

第 2 図



3層レジスト法の説明に供する工程図

第 2 図

手続補正書

平成元年12月13日

特許庁長官 古田 文毅 殿

1 事件の表示 平成1年特許願264735号

2 発明の名称

3層レジスト法用の中間層形成材

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 (〒105)

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

名称 (029)沖電気工業株式会社

代表者 小杉 信光

住所 愛知県名古屋市名東区西山台117番地

氏名 梶原 晴雪

4 代理人 〒170 森 (988)5563

住所 東京都豊島区東池袋1丁目20番地5

池袋ホワイトハウスビル905号

氏名 (8541)弁理士 大垣 孝

5 補正命令の日付 自発

6 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び明細書の発明
の詳細な説明の欄

7 補正の内容

別紙の通り

(1).明細書の特許請求の範囲を次の通り訂正する。

『2.特許請求の範囲

(1)粘土鉱物のシリル化生成物から成ることを特徴とする3層レジスト法用の中間層形成材。

(2)前記シリル化生成物を、粘土鉱物のジメチルビニルクロロシラン又はトリメチルクロロシランによるシリル化生成物とした請求項1に記載の3層レジスト法用の中間層形成材。』

(2).明細書の第6頁第12行目、第6頁第15行目、第7頁第13行目、第19頁第12行目、第19頁第14行目、第19頁第15行目、第19頁第19行目の「粘度鉱物」を『粘土鉱物』とそれぞれ訂正する。

以 上

方式
審査

